

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B41M 5/00		A1	(11) 国際公開番号 WO 94/26530
			(43) 国際公開日 1994年11月24日(24.11.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00761		(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1994年5月11日(11. 05. 94)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) 優先権データ 特願平5/111882 1993年5月13日(13. 05. 93) JP 特願平5/119434 1993年5月21日(21. 05. 93) JP 特願平5/119435 1993年5月21日(21. 05. 93) JP 特願平5/119436 1993年5月21日(21. 05. 93) JP 特願平5/311930 1993年12月13日(13. 12. 93) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 松下義彦(MATSUSHITA, Toshihiko)(JP/JP) 出井晃治(IDEI, Kouji)(JP/JP) 妹尾季明(SENOKI, Hideaki)(JP/JP) 日比野良彦(HIBINO, Yoshihiko)(JP/JP) 門間啓司(MOMMA, Kenji)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo, (JP)			
(54) Title : INK JET RECORDING SHEET			
(54) 発明の名称 インクジェット記録シート			
(57) Abstract <p>This invention provides an ink jet recording sheet having a high ink absorptivity, capable of providing an image of a high density and a good sharpness and recorded dots of a substantially perfect circularity, and having a high water-resistance. A component of an ink receiving layer of this sheet consists mainly of non-spherical cationic colloidal silica, and this ink receiving layer is composed of a layer of coating formed by contour painting a surface of a substrate, in which sheet a total quantity of charge of cations is specified, a polyvinyl amine copolymer-containing substrate being used. Preferably, the non-spherical cationic colloidal silica consists of acicular or columnar cationic colloidal silica.</p>			

(57) 要約

インクの吸収性に優れ、画像濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に耐水性の優れたインクジェット記録シートを提供する。インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が、支持体表面に沿って輪郭塗工された塗層からなる該シートであり、更に、総カチオン荷電量を規定した該シート、ポリビニルアミン共重合体含有支持体を使用する。好ましくは、非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状又は柱状のカチオン性コロイダルシリカである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード トバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

インクジェット記録シート

5 〔技術分野〕

本発明は、インクジェット記録シートに関するものであり、更に詳しくは、インクの滲みムラがなくインクの吸収性に優れ、記録された画像の濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に、記録ドットの耐水性に優れた微塗工タイプのインクジェット記録シートに関するものである。

〔背景技術〕

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録シートに付着させ、画像、文字等の記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像一定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途において急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可能である。又、作成部数が少なくて済む用途においては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

25 このインクジェット記録方式で使用される記録シート

としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコーテッド紙を使うべく、装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし、装置の高速化・高精細化或はフルカラー化等インクジェット記録装置の性能の向上や用途
5 の拡大に伴い、記録シートに対してもより高度な特性が要求されるようになった。

即ち、当該記録シートとしては、記録ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて記録ドットが重なった場合においてもインクが流
10 れ出したり滲んだりしないこと、記録ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

インクジェット記録シートの形態としては、所謂、上質紙・ボンド紙等に代表される普通紙タイプと上質紙等
15 の紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の支持体面上にインク受理層を設けた塗工タイプに大別される。

塗工タイプには、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度の低塗工タイプ、 $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度の中塗工タイプ、 20 g/m^2 以上の高塗工タイプの各インクジェット記録シートがある。

20 特に、近年に至っては、低塗工タイプでも下限の塗工量 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の微塗工タイプが普通紙に近いものとなり、外観的にも、取扱いとしても好ましく、この微塗工タイプが望まれてきている。しかし、カラー記録の場合は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単
25 色記録だけでなく、これらの色を重ねて重色記録され、

インク付着量が極めて多くなるため、微塗工タイプの場合は、塗工層でインクが吸収しきれなくなることから、比較的低サイズ度の原紙を使用して、支持体の原紙自体で付着インクの一部を吸収させる必要がでてきている。

- 5 インク吸収性が高く、良好な記録ドット形状が得られるインクジェット記録シートとして、特開昭 6 0 - 6 3 1 9 1 号公報がある。同公報は、被記録材（インクジェット記録シート）の表層が充填材と繊維質材料とが混在してなることを特徴としている。ここでは、繊維質
- 10 材料からなる基材と、該基材の表面にごく薄く散布されたように付着した充填材粒子とを有することを記載している。しかし、同公報では表層の充填材と繊維質材料が混在している状態であって、基材を形成する繊維質材料が表層で露呈している状態について触れていない。
- 15 これらの問題を解決するために、特公平 3 - 2 6 6 6 5 号公報には、坪量 60 g/m^2 基準のステキヒトサイズ度が 4 秒以下の基紙上に、微粒シリカと水溶性高分子バインダーとを含む塗工層を設けたインクジェット記録用紙の例が開示され、特開昭 5 9 - 3 8 0 8 7 号公
- 20 報には、サイズ度が 0 ～ 1 0 秒である基材上に、インク吸収層を設けたインクジェット記録材の例が開示され、特開昭 5 9 - 9 5 1 6 号公報には、ステキヒトサイズ度 0 ～ 5 秒の原紙にポリビニルピロリドン等を含浸したインクジェット記録用紙の例が開示されている。
- 25 又、本出願人によるインクジェット記録シートに、特

- 開平 5 - 2 2 1 1 1 5 号公報がある。同公報は、支持体の片面にインク受理層、裏面にバックコート層を設けたインクジェット記録シートであり、該インク受理層が、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子、又は特定のエチレン酢
- 5 酸ビニル共重合体樹脂の 1 種以上、且つカチオン性染料定着剤を含有し、該定着剤が該記録シートの単位面積当りでカチオン荷電量 $0.2 \sim 40 \text{ meq./m}^2$ となるように含有されているものである。その目的は、高い画像濃度、優れたインク吸収性、重色部でのニジミ出しの減少、黄
- 10 変色防止、カールの抑制等である。しかしながら、同公報のインク受理層は、該定着剤によるカチオン荷電量規定と特定の素材を必須成分とするものであり、特定粒子を用い、且つ単位重量当りのインクジェット記録シートのカチオン荷電量に対する示唆がない。
- 15 更に、染料の耐水性を改良するため、種々の提案がなされている。例えば、特開昭 5 6 - 8 4 9 9 2 号公報にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有させる方法、特開昭 5 5 - 1 5 0 3 9 6 号公報には水性インク中の染料とキレートを生成する耐水化の方法が開示されている。
- 20 又、染料の耐水性と耐光性を共に改良するために、特開昭 6 0 - 1 1 3 8 9 号公報には塩基性オリゴマーを含有したことを特徴とするインクジェット記録シートが開示されている。ポリビニルアミン共重合体を用いた例としては、特開昭 6 4 - 8 0 8 5 号公報にはカチオン性ポリ
- 25 マー又はその塩（ポリビニルアミン誘導体）を含有させ

て耐水性及び耐光性を向上させた被記録材（インクジェット記録シート）が開示されている。しかし、該ポリビニルアミン誘導体は、実質的に（メタ）アクリル酸モノマー単位を含むことのない重合体又は共重合体である。

5 上述したとおり、インク受理層が低塗工量の場合、比較的 low サイズ度の原紙を使用して支持体自体で付着インクの一部を吸収させている。しかしながら、インク受理層で吸収しきれなくなったインクを支持体自体で吸収させた場合、記録画像の濃度が低く、鮮明性に欠けたものとなった。又、上述したとおり、カチオン荷電量を規定したインクジェット記録シートにおいては、特定のインク受理層素材との組合わせからなる構成であり、微塗工タイプの本発明のインクジェット記録シートとは機能及び効果の面で異にする。

15 本発明の目的は、インクジェット記録シートでも、微塗工タイプのインクジェット記録シートであり、インクのしみムラがなくインク吸収性に優れ、記録された画像の濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に、記録ドットの耐水性に優れたインクジェット記録シートを得ることを目的とするものである。

〔発明の開示〕

本発明者らは、上記に鑑み鋭意研究した結果、インクのしみがなくインク吸収性に優れ、記録された画像の濃度が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に、記録
25 ドットの耐水性に優れたインクジェット記録シートを発

明するに至った。

即ち、第 1 発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、且つ該
5 支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗層である。

輪郭塗工された塗層は、支持体表面に 70% 以上の被覆率で被覆された塗層である。

10 インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 100 重量部に対してバインダーが 5 ~ 20 重量部である。

15 インク受理層が、4 ~ 20 重量% からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上に塗工して得られる。

インク受理層が、4 ~ 10 重量% からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られる。

20 インク受理層が、10 ~ 20 重量% からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られる。

インク受理層が、10 ~ 20 重量% からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロール
25 コーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカは、針状或は柱状のものである。

又、第2発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット
5 記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量0.5～5.0 g/m²の塗層であり、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が0.5～20 meq./100gである。

10 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層である。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ
15 100重量部に対してバインダーが5～20重量部である。

インク受理層が、4～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られる。

インク受理層が、4～10重量%からなる塗液濃度の
20 インク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られる。

インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られる。

25 インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度

のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状のものである。

- 5 更に、第3発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該支持体が、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量50000以上、ビニルアミンのモル比20モル%以上である
- 10 るポリビニルアミン共重合体を含有してなるものであり、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量0.5～5.0 g/m²の塗層である。

- インクジェット記録シートの総カチオン荷電量が、
- 15 0.5～20 meq./100gである。

輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層である。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。

- 20 インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5～20重量部である。

インク受理層が、4～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られる。

- 25 インク受理層が、4～10重量%からなる塗液濃度の

インク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られる。

インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗
5 工して得られる。

インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状
10 のものである。

以下、本発明のインクジェット記録シートについて、詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理層であり、インク受理層成分を特定してなるものである。
15

本発明の第1のインクジェット記録シートにおいて、インク受理層は、原紙表面に沿って輪郭塗工された塗層であるが、本発明でいう「輪郭塗工された塗層」とは、原紙表面の凸部（山）又は凹部（谷）に沿うようにインク受理層成分で塗工された塗層表面であり、塗工された面が原紙表面と類似した表面形状を有しているものである。
20

なお、「輪郭塗工」とは、一般的にはエアーナイフコーターを使用して原紙面への塗工をいうもので、これにより原紙の表面形状を反映した厚塗りの塗層が形成される
25

が、これを本発明の微塗工タイプのインクジェット記録シートにこの表現を引用したものである。

別の表現で「輪郭塗工された塗層」を例えるならば、遥か遠くに見える山並に雪が積もった場合を想定して、
5 その山並を原紙表面とし、山並に沿って積もった雪景色をインク受理層面とするものである。雪が少なければ、雪で覆われていない樹木が所々に見られるように、塗工量が少なければ、インク受理層面にパルプ繊維が露呈されている状態が見られる。又、雪が多ければ、山並の輪
10 郭が認められ、且つ山の斜面にやや多く積もっているように、塗工量が多ければ、インク受理層面ではパルプ繊維形状を識別でき、且つパルプ繊維間の凹部（谷）にインク受理層成分がやや多く覆っている状態が見られる。

更に、雪がより多くなれば、山の斜面が多量の雪で埋
15 まって山並も定かでなくなるように、塗工量がより多くなれば、パルプ繊維間の凹部（谷）をインク受理層成分で埋めてしまい、パルプ繊維の形状を識別できなくなり、平坦化したインク受理層面となる。この場合には、普通紙に近似したものから塗工紙としてのインクジェット
20 記録シートを連想させるものであり、本発明のインクジェット記録シートの範囲から外れたものである。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、輪郭塗工された塗層は、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層であり、支持体、即ち原紙上にあるインク
25 受理層面のパルプ繊維の形状が十分に識別できる程度に

被覆されたものである。インク受理層面の被覆は、パル
プ繊維の表面に沿って均一に非球状カチオン性コロイダ
ルシリカで覆われており、パルプ繊維表面の形状通りに
薄く覆っている。インク受理層面の表面被覆率は、イン
ク受理層面のパルプ繊維表面を 70 % 以上覆っているも
のであり、これにより本発明の目的とする特性を十分に
発揮することができる。好ましくは、80 % 以上、更に
好ましくは、90 % 以上である。

その理由として、インク受理層面が均一に被覆されて
10 いる場合、インクジェットプリンターを使用してインク
受理層面にインクが与えられたとき、インク受理層面が
均一に被覆されているため、インクのインク受理層面方
向の広がりを起こさず、真円に近い記録ドットを表現す
ることができ、余剰インクが被覆面から原紙の厚さ方向
15 に浸透していくためである。一方、インク受理層面のパ
ルプ繊維を覆う被覆率が、70%未満では、インクがイ
ンク受理層面方向に広がる比率が多くなり、結果として
記録ドットは、真円からはずれた形状となる。更に、原
紙への浸透も不規則となり、インクの滲みが現れる。

20 本発明では、輪郭塗工された塗層としては、支持体表面に均一な塗層厚さで連続した塗層を形成することが好ましく、連続した塗層であれば、これを被覆率100%と規定する。塗層厚さは、塗工量にも関連するが、本質的には厚さが薄くても連続した塗層であることが好まし
25 い。塗層厚さとしては、0.3~3μm程度である。し

かし、輪郭塗工された塗層が、支持体表面に対して完全に覆われる必要はなく、被覆率としては、70%以上であれば好ましい。なお、被覆率を測定する手段として、走査電子顕微鏡を用いることができ、これにより画像解析して面積率を算出する方法がある。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、インク受理層面のパルプ繊維表面の被覆層について、その被覆率を測定する手段としては、走査電子顕微鏡を用いることができ、これより画像解析して面積率を算出する。

- 10 本発明によるインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された塗層をインク受理層とすることで、微塗工、且つ普通紙に近いタイプを特徴とする。又、これをインクジェットプリンターを使用して記録した時、真円に近い記録ドットを表現することができる。
- 15 打ち込まれたインクは、瞬時にしてインク吸収性の良い非球状のカチオン性コロイダルシリカによって吸収され、余剰のインクが塗層の断面方向である支持体の厚さ方向に向かって浸透する。このため、インクしみムラのない記録ドットが得られる。

- 20 本発明のインクジェット記録シートは、インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするものである。

本発明に用いられる非球状カチオン性コロイダルシリカとしては、非球状コロイダルシリカの表面をカチオン変性剤である金属酸化水和物を使用して被覆し、カチオ

25

ン変性にしたものである。本発明で言う非球状とは、実質的に球状でないという意味であり、針状、柱状、数珠状、棒状、板状、塊状、繊維状、紡錘状等各種形態があり、更にこれらを凝集体化した長鎖状のものとして繊維状の形態もある。これらの中で、特に針状或は柱状のものが好ましく用いられる。

又、本発明のインクジェット記録シートに用いられる非球状カチオン性コロイダルシリカとしては、酸化アルミニウム水和物、酸化ジルコニウム水和物、酸化錫水和物等の金属酸化水和物からなるカチオン変性剤で被覆された該コロイダルシリカが好ましく用いられ、特に酸化アルミニウム水和物でカチオン変性されたものが好ましく用いられる。

カチオン変性の方法としては、米国特許第 3, 0 0 7, 8 7 8 号明細書、特公昭 4 7 - 2 6 9 5 9 号公報等に記載の方法で行うことが出来る。

原紙を形成するパルプ繊維の繊維径が数 1 0 μ m のオーダーに対して、本発明に用いる非球状カチオン性コロイダルシリカの最大短径は、5 0 n m 以下、好ましくは 3 0 n m 以下であり、該コロイダルシリカの長さは、3 0 0 n m 以下、好ましくは 1 0 0 n m 以下である。

パルプ繊維の繊維径と該コロイダルシリカとの粒径との比が数 1 0 0 分の 1 以下にあることから、前述したような少ない塗工量でも原紙表面上の突出したパルプ繊維表面まで薄く均一に被覆できる。

これら非球状カチオン性コロイダルシリカは、通常水中に一次粒子径を維持した状態でコロイド状に分散しているものを使用する。

本発明のインクジェット記録シートに用いられる非球状カチオン性コロイダルシリカにおいて、カチオン変性剤である金属酸化水和物の被覆量としては、シリカ（ SiO_2 換算）に対して金属酸化物換算で 1 ～ 30 重量% の範囲が有用である。カチオン変性剤の被覆量が 1 重量% と少なすぎると、インクジェット記録シートのインク記録された画像の耐水性が顕著に悪化し、逆に多過ぎると塗工面の皮膜物性が脆弱となってヒビ割れを起こし、好ましくない。該被覆量として、好ましくは 2.5 ～ 25 重量%、更に好ましくは 5 ～ 20 重量% である。

又、非球状カチオン性コロイダルシリカの分散液中には、コロイド安定性等の目的で酢酸、クエン酸、硫酸、リン酸等の酸成分を含有してもよい。

本発明のインクジェット記録シートは、インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするものであるが、更には非球状カチオン性コロイダルシリカとバインダーからなる成分で構成され、該コロイダルシリカ 100 重量部に対して該バインダーを 5 ～ 20 重量部混合するものであり、好ましくは 7 ～ 15 重量部である。

インク受理層塗液中のバインダー量が、少量で本発明の効果を発揮することができるのは、該コロイダルシリ

カ自体のバインダー効果に起因するものである。しかし、該コロイダルシリカ自体のバインダー効果があるものの、バインダー量が5重量部未満では、不十分であり、20重量部を超えて多いとバインダーによりインク吸収性を損なうことになり好ましくない。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、上記インク受理層塗液は、4～20重量%の塗液濃度が好ましい。ここで、塗液濃度が4重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、20重量%を超えて濃度が高いと塗工方法によっては目的の塗工量以上となり、塗工紙タイプに近似することから好ましくない。

上記の特定の塗液濃度からなるインク受理層塗液を用い、インク受理層を塗工する方法としては、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアーナイフコーター、バーコーター、ロッドコーター、ゲートロールコーター、カーテンコーター、ショートドウェルコーター、グラビアコーター、フレキシングラビアコーター、サイズプレス等の各種装置をオンマシン或はオフマシンで用いることができる。これらの各種コーターの内でも、サイズプレス、ロッドコーター、トランスファロールコーター、エアーナイフコーターが好ましく用いられる。

又、塗工後には、マシンカレンダー、温度勾配(TG)カレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダーを用いて仕上げて良い。

特に、本発明のインクジェット記録シートにおいて、

上記組成物からなるインク受理層塗液が、4～10重量%の塗液濃度であるとき、サイズプレスを使用して塗工することが好ましい。ここで、塗液濃度が4重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、10重量%を超えて濃度が高いと目的の塗工量以上になり、塗工紙タイプに近似して好ましくない。

又、本発明のインクジェット記録シートにおいて、上記組成物からなるインク受理層塗液が、10～20重量%の塗液濃度であるとき、ロッドコーター、トランスファロールコーター、或はエアナイフコーターを使用して塗工することが好ましい。ここで、塗液濃度が10重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、20重量%を超えて濃度が高いと目的の塗工量以上になり、塗工紙タイプに近似して好ましくない。

15 上述したように、本発明のインクジェット記録シートについて、インク受理層を比喻を加えて塗層面の表面状態として説明したが、具体的にインク受理層の塗工量としては、0.5～5.0 g/m²、好ましくは1.0～4.0 g/m²である。この範囲内において、本発明のインク
20 ジェット記録シートとすることができるものであり、普通紙に近いタイプとして取扱うことができる。ここで、インク受理層の塗工量が5.0 g/m²を超えて多い場合には、普通紙に近いタイプのインクジェット記録シートが得られない。反対に、インク受理層の塗工量が0.5 g/
25 m²未満では、インク受理層成分が支持体表面を均一に覆

うことができず、好ましくはない。

本発明のインクジェット記録シートには、非球状カチオン性コロイダルシリカに加えて、超微粒子無機顔料を併用することができる。超微粒子無機顔料としては、以下のものを例示することができる。

例えば、シリカ（コロイダルシリカ）、アルミナ或はアルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物又はその水和物、疑ベーマイト等）、表面処理カチオン性コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

更に、超微粒子無機顔料と併用することのできる無機顔料は、従来公知の如何なるものも用いることができる。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。

これら該無機顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、多孔性合成非晶質シリカ、多孔性炭酸マグネシウム、多孔性アルミナ等が挙げられ、特に細孔容積の大きい多孔性合成非晶質シリカが好ましい。

又、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系

プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等を上記超微粒子無機顔料と共に併用することもできる。

非球状カチオン性コロイダルシリカと共に使用される

5 バインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコール等；無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス；

10 アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性バインダー；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル

15 コポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダーを挙げることができ、少なくとも1種以上で使用する事ができる。

20

又、従来公知の染料を定着する目的として添加するカチオン性樹脂を併用することもできる。

25

更に、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を適宜配合することもできる。

本発明の第2のインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理層であり、インク受理層成分を特定し、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が該記録シート100g当りに対して特定範囲にある。

本発明のインクジェット記録シートの総カチオン荷電量は、微塗工タイプのインクジェット記録シートに即応して、0.5～20 meq./100gであり、好ましくは、1.0～15 meq./100gである。ここで、総カチオン荷電量が0.5 meq./100g未満では、本発明の目的を達成するには不十分であり、又、総カチオン荷電量が20 meq./100gを超える場合には、インク受理層の塗工量も同時に多くする必要がある、本発明の微塗工タイプのインクジェット記録シートの範疇からはずれる。

総カチオン荷電量は、インク染料の定着性に係わり、本発明の範囲内にある微塗工タイプのインクジェット記録シートでは、インクジェットプリンターによりインクが打込まれた時、インク受理層でアニオン性のインク染料を定着させ、更にインク溶媒を速やかに支持体内部へ吸収させることができる。その結果、画像濃度が高く、

鮮明性ある画像のインクジェット記録が可能となった。

総カチオン荷電量に寄与するインク受理層成分としては、本発明の非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、他にカチオン性染料定着剤等がある。本発明の範囲内の総カチオン荷電量は、これらのカチオン性素材を含有したインク受理層を塗設したインクジェット記録シート100g当りの総カチオン荷電量である。又、インク受理層成分に加えて、該記録シートの支持体自体にカチオン性素材、例えば、炭酸カルシウムのような塩基性顔料等からなる填料を内添させることで、これらインク受理層成分以外の素材によるカチオン荷電量も総カチオン荷電量に加算してインクジェット記録シート全体の総カチオン荷電量とすることも何等限定するものではない。

インクジェット記録シートの総カチオン荷電量は、次のような方法で測定することができる。まず、支持体である原紙と原紙上に塗工されたインク受理層とを併せた該記録シートを採取し、イオン交換水を加えて離解処理し、その一定量を採取し、バッファーを添加してpH4～5に調整し、次いでコロイド滴定用のアニオン性物質を添加し、濾過して所定濃度の試料とし、この試料を用いてコロイド滴定法により測定する。

総カチオン荷電量は、100g当りの該記録シートのカチオン荷電量であり、便宜的には、支持体及びインク受理層の各カチオン荷電量の総和を、支持体の坪量とインク受理層の塗工量との総重量をインクジェット記録シ

ート 1 0 0 g 当りに換算して得た係数で乗じた値として算出することができる。その単位としては、 $\text{meq.} / 100\text{g}$ である。

本発明の第 3 のインクジェット記録シートは、特定の
5 ポリビニルアミン共重合体を含有させた支持体を使用し、支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理層を設けたものである。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、使用される支持体は、N-ビニルホルムアミドとアクリロニト
10 リルを共重合反応させ、ビニルアミンのモル比 2 0 モル % 以上、且つ分子量 5 0 0 0 0 以上であるポリビニルアミン共重合体を支持体中に含有してなるものである。本発明のインクジェット記録シートは、該支持体を用い、支持体上にインク受理層を塗工してなるものであり、記
15 録画像の耐水性が優れている。

インクジェット記録用インクは、主として直接染料や酸性染料を含有する水性インクからなり、該記録用インク中の該染料のアニオン性部分と本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体のようなカチオン性物質との反
20 応によって該染料を定着させることができる。原紙（支持体）の抄造時において、カチオン性物質としてポリビニルアミン共重合体を用いた場合には、ポリビニルアミン共重合体がパルプに対して強く吸着し、原紙（支持体）中に保持される。記録された該記録用インクの染料は、
25 支持体中に吸着されたポリビニルアミン共重合体によっ

て定着されるため、記録画像の耐水性が発現する。

ポリビニルアミン共重合体を含有する支持体上にインク受理層を設けてなるインクジェット記録シートにおいては、インクジェット記録用インクが最初にインク受理層に与えられた時、インク受理層に吸収し、余剰インクが該記録シートの厚さ方向、即ち支持体中に吸収するが、支持体中に含有されたポリビニルアミン共重合体とインクの染料が接触して染料の定着化がなされる。定着した染料は、支持体と強く固定されるために、外部からの水が与えられた場合でも溶出することがない。即ち、耐水性のある記録画像が得られる。

ここで、本発明で用いるN-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルの共重合により得られるポリビニルアミン共重合体でも、ビニルアミン比率が20モル%以下では十分な耐水性が得られず、又、分子量が5000未満である場合には、ポリビニルアミン共重合体のパルプ及びインク受理層に対する定着性が低下し、記録画像の耐水性に劣る傾向にある。

本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体は、支持体のパルプ固形分当たり1重量%以上含有させることができ、好ましくは、3重量%以上である。

本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体とは、特開昭64-40694号公報、特開平4-11094号公報に例示されるような共重合体である。

ポリビニルアミン共重合体を合成する際のモノマーと

して、N-ビニルホルムアミド以外には、例えば、N-
ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオンアミド、N-
ビニルカルバミン酸メチル、N-ビニルカルバミン酸
エチル、N-ビニルカルバミン酸イソプロピル等が挙げ
5 られる。

又、N-ビニルホルムアミドと共重合させるモノマー
としては、例えば、アクリロニトリル、炭素数1~4の
アルコールと(メタ)アクリル酸とからなる(メタ)ア
クリル酸エステル、アクリルアミド、(メタ)アクリル
10 酸等が挙げられる。この内、特に好ましいものとして、
アクリロニトリル、アクリルアミドである。

本発明に用いられる支持体としては、上記ポリビニル
アミン共重合体に加えて、LBKP、NBKP等の化学
パルプ、SGW、PGW、RMP、TMP、CTMP、
15 CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、
等の木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バイ
ンダー及びサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオ
ン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上用いて混
合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤ抄紙機等
20 の各種装置で製造された原紙である。

更に好ましくは、上記原紙に、澱粉又はポリビニルア
ルコール等の水溶性高分子を用いて表面サイズをした原
紙である。サイズ処理した原紙を使用した場合には、イ
ンク受理層の塗工、定着性を向上させることができる。

25 このような原紙に、そのままインク受理層を設けても

良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、温度勾配（TG）カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置を使用して後、インク受理層を設けても良い。

- 5 本発明で云うインクジェット記録用インクとは、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる水性インクである。

着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或は食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

- 10 水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、
n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数
15 1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリ
20 アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個のアルキレングリコール類；
25 グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジェ

チレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリ
エチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アル
コールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。これ
らの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコ
ール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノ
メチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエ
ーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好
ましい。

その他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属
封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿润
剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明におけるインクジェット記録シートは、インク
ジェット記録シートとしての使用に留まらず、記録時に
液状であるインクを使用するどのような記録シートとし
て用いることもできる。

例えば、熱溶融性物質、染顔料等を主成分とする熱溶
融性インクを樹脂フィルム、高密度紙、合成紙などの薄
い支持体上に塗布したインクシートを、その裏面より加
熱し、インクを溶融させて転写する熱転写記録用受像シ
ート、熱溶融性インクを加熱溶融して微小液滴化、飛翔
記録するインクジェット記録シート、油溶性染料を溶媒
に溶解したインクを用いたインクジェット記録シート、
光重合型モノマー及び無色又は有色の染顔料を内包した
マイクロカプセルを用いた感光感圧型ドナーシートに対
応する受像シート等が挙げられる。

これらの記録シートの共通点は、記録時にインクが液体状態である点である。液状インクは、硬化、固化又は定着までに、記録シートのインク受理層の深さ方向又は水平方向に対して浸透又は拡っていく。上述した各種記録シートは、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とするもので、本発明のインクジェット記録シートを上述した各種の記録シートとして利用しても何ら制限しない。

更に、複写機・プリンター等に広く使用されている電子写真記録方式のトナーを加熱定着する記録シートとして、本発明におけるインクジェット記録シートを使用することもできる。

第1に、本発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、且つ該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗層である。インクが該記録シートのインク受理層面に与えられたとき、その表面方向に広がらず、インク受理層面に浸透し、余剰インクが原紙の厚さ方向に浸透することによるものであり、真円に近い記録ドットの形状を得ることができ、記録された画像の濃度及び鮮明性の高いインクジェット記録シートを得ることができる。

又、第2に、本発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジ

ェット記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗層であり、且つ該記録シートの

5 総カチオン荷電量が $0.5 \sim 20 \text{ meq./100g}$ である。インクが該記録シートのインク受理層面に与えられたとき、アニオン性のインク染料が速やかにインク受理層（一部原紙内部）に定着して、その表面方向にインクが広がらず、次いで余剰インクが原紙の厚さ方向に浸透すること

10 によるためと推定され、真円に近い記録ドットの形状を得ることができ、記録された画像の濃度及び鮮明性の高いインクジェット記録シートを得ることができる。

更に、第3に、本発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインク

15 ジェット記録シートにおいて、該支持体が、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量 50000 以上、ビニルアミンのモル比 20 mol\% 以上であるポリビニルアミン共重合体含有してなるものであり、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロ

20 イダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗層であるものである。インクが該記録シートのインク受理層面に与えられたとき、アニオン性のインク染料が速やかにインク受理層に定着して、その表面方向にイン

25 クが広がらず、次いで余剰インクが支持体（原紙）の厚

さ方向に浸透する。余剰インクは、支持体中のポリビニルアミン共重合体と接触して染料の定着化が行われる。この染料の定着化によって、優れた耐水性が得られるものと推定される。

5 〔発明を実施するための最良の形態〕

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

- 10 なお、下記の実施例及び比較例で作製したインクジェット記録シートについて、以下の方法に基づいて評価し、その結果をそれぞれ表1～表6及び表8に示した。

〔インク吸収性〕

- インク吸収性及び画像の鮮明性は、重色ベタ印字部分の境界、例えば、赤印字（マゼンタ＋イエロー）と緑印字（シアン＋イエロー）の境界部分のインクのにじみ具合を、目視で判定した。赤印字部分と緑印字部分が重ならず、分離している場合を特性良好とし、重なりが大きくなって黒線状になる場合を特性不良とした。インク
- 15 吸収性の悪いものは、著しく画像品位（画像の鮮明性）を損なうため、他の特性、例えば、画像濃度等が良くても、何等意味をなさない。

- なお、評価基準として、Aは特性が良好、Bは実用上問題ない範囲で良好、Cは実用上問題あり、Dは特性が
- 25 不良を示す。

〔画像濃度〕

画像濃度は、ブラックインクでベタ印字した部分を、
反射濃度計（マクベス R D 9 1 8 ; マクベス社製）を用
いて測定した。数値が高いほど画像濃度が高く良好であ
5 るが、通常 1 . 2 0 以上あれば良好である。

〔被覆率〕

被覆率（％）は、走査電子顕微鏡によりインクジェッ
ト記録シートのパルプ繊維表面において、使用した素材
の金属元素の X 線像図を撮影し、画像解析装置を用いて
10 支持体表面の被覆率を面積率として測定した。

〔ドット形状係数〕

インクジェットプリンタ（I O - 7 2 0 : シャープ株
式会社製）を用いて、ブラックインクから成る単色ドッ
トを印字して、画像解析装置により、ドットの周囲長 L
15 及びドットの面積 A を測定し、下記の数 1 により定義す
るドット形状係数 C を算出した。ドット形状係数 C
が 1 . 0 から離れ、大きくなるほど、ドットの滲み出し
等により、ドット形状が不規則であることを示す。

【数 1】

20
$$C = L^2 / (4 \pi \times A)$$

ここで、C はドット形状係数、L はドットの周囲長、A
はドットの面積を表す。

〔実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 4〕

実施例 1

25 〔原紙の作製〕

濾水度 450 ml c f s の L B K P 8 3 部、濾水度
480 ml c s f の N B K P 8 部からなるパルプスラリ
ーに、カチオン澱粉 0.8 部、硫酸バンド 0.4 部、ア
ルキルケテンダイマー 0.10 部を添加して、パルプス
5 ラリーを p H 8.2 に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、
マシンカレンダー仕上げをして、坪量 85 g/m² の原紙を
作製した。作製した原紙のステキヒトサイズ度は、25
秒であった。

〔インクジェット記録シートの作製〕

10 上記により作製した原紙に、インク受理層組成物とし
て、針状のコロイダルシリカをシリカ (S i O₂ 換算)
に対し A l₂ O₃ 換算で約 6.2 重量%の酸化アルミニ
ウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダ
ルシリカの 10%水分散液 (粒径: 幅 10 ~ 20 nm ×
15 長さ 50 ~ 200 nm、カチオン荷電量 0.41 meq./
g) 1000 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6
0%水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.
9 meq./g、昭和高分子社製) 50 部を主成分とする固形
分濃度 10%の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥
20 固型分 0.5 g/m² となるように塗工、乾燥し、カレンダ
ー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 2

実施例 1 の乾燥固形分の量を 1.0 g/m² となるように
ロッドコーターを用いて塗工した以外は実施例 1 と同様
25 にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 3

実施例 1 の乾燥固形分の量を 3.0 g/m^2 となるように
トランスファーロールコーターを用いて塗工した以外は
実施例 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製
5 した。

実施例 4

実施例 1 の乾燥固形分の量を 5.0 g/m^2 となるように
エアナイフコーターを用いて塗工した以外は実施例 1
と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

10 比較例 1

実施例 1 の乾燥固形分の量を 0.3 g/m^2 となるように
サイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 1 と同様
にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2

15 実施例 1 の乾燥固形分の量を 5.5 g/m^2 となるように
エアナイフコーターを用いて塗工した以外は実施例 1
と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 5

実施例 1 で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリ
20 カの代りに、柱状のコロイダルシリカをシリカ
(SiO_2 換算) に対し Al_2O_3 換算で 29.5 重量
% の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチ
オン性コロイダルシリカの 10% 水分散液 (粒径: 幅 4
 0 nm \times 長さ $100 \sim 300 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 $1.$
25 90 meq./g) を使用し、乾燥固形分の量を 3.0 g/m^2 と

なるようにトランスファーロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 3

5 実施例 1 で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカの 40% 水分散液（一次粒子径 $300 \pm 30 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 -0.01 meq./g ）250 部を使用し、乾燥固形分の量を 3.0 g/m^2 となるようにトランスファーロールコーター
10 を用いて塗工した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 4

実施例 1 で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの 30% 水分散液（ニップシル
15 E 220 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 、カチオン荷電量 -0.09 meq./g ）333 部を使用し、乾燥固形分の量を 3.0 g/m^2 となるようにトランスファーロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

20 上記の実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 4 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 1 に示した。

表 1

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
5	実施例 1	A	1.38	A	81	1.12
	実施例 2	A	1.30	B	72	1.15
	実施例 3	A	1.40	A	84	1.10
	実施例 4	A	1.52	A	96	1.08
	比較例 1	C	1.27	C	68	1.27
	比較例 2	A	1.52	A	95	1.10
10	実施例 5	A	1.45	A	84	1.12
	比較例 3	B	1.23	C	65	1.20
	比較例 4	B	1.10	C	62	1.29

15

表 1 の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

20 一方、比較例 1 及び 2 は、インク受理層の塗工量が範囲外にある場合であるが、

比較例 1 ではインク吸収性、鮮明性に劣り、比較例 2 では良好な結果であったが、普通紙としての取扱いとしては好ましくなかった。比較例 3 は、球状のコロイダルシ

25 リカを使用した例であるが、カチオン変性されていない

ため、画像の鮮明性に劣り、被覆率が低く、ドット形状係数も劣った。比較例 4 は、使用した無機顔料の粒子径が大きいために、画像の鮮明性が劣り、被覆率も低く、ドット形状係数も劣った。

5 [実施例 6 ～ 11 及び比較例 5 ～ 9]

 実施例 6

 [原紙の作製]

 濾水度 450 ml c f s の L B K P 83 部、濾水度 4
 80 ml c s f の N B K P 8 部からなるパルプスラリー
10 に、カチオン澱粉 0.8 部、硫酸バンド 0.4 部、アル
 キルケテンダイマー 0.10 部を添加して、パルプスラ
 リーを pH 8.2 に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、
 マシンカレンダー仕上げをして、坪量 85 g/m² の原紙を
 作製した。作製した原紙のステキヒトサイズ度は、25
15 秒であった。

 [インクジェット記録シートの作製]

 上記により作製した原紙に、インク受理層組成物とし
 て、針状のコロイダルシリカをシリカ (SiO₂ 換算)
 に対し Al₂O₃ 換算で約 6.2 重量% の酸化アルミニ
20 ウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダ
 ルシリカの 10% 水分散液 (粒径: 幅 10 ~ 20 nm ×
 長さ 50 ~ 200 nm、カチオン荷電量 0.41 meq./
 g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの
 10% 水溶液 (PVA 117、クラレ社製) 300 部、
25 染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液 (ポリ

フィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和
高分子社製) 50部を主成分とする固形分濃度 10%の
水性分散液をロードコーターを用いて乾燥固型分 1 g/m²
となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてイン
5 クジェット記録シートを作製した。

実施例 7

実施例 6 の乾燥固形分の量を 0.5 g/m²となるように
サイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 6 と同様に
してインクジェット記録シートを作製した。

10 実施例 8

実施例 6 の乾燥固形分の量を 2 g/m²となるようにロ
ッドコーターを用いて塗工した以外は実施例 6 と同様にし
てインクジェット記録シートを作製した。

実施例 9

15 実施例 6 で使用した水性分散液を固形分濃度 15%と
し、エアーナイフコーターを用いて乾燥固形分 5 g/m²と
なるように、塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてイン
クジェット記録シートを作製した。

実施例 10

20 実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物とし
て、針状のコロイドダルシリカをシリカ (SiO₂ 換
算) に対し Al₂O₃ 換算で約 11 重量%の酸化アルミ
ニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイ
ダルシリカの 10%水分散液 (スノーテックス UP-A
25 K (1)、日産化学社製、粒径: 幅 10 ~ 20 nm × 長

さ 5 0 ~ 2 0 0 の凝集体、カチオン荷電量 0 . 7 1 meq. /g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 % 水溶液 (P V A 1 1 7、クラレ社製) 3 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 3 0 % 水溶液 (スミ
5 レーズレジン 1 0 0 1、カチオン荷電量 3 . 5 meq. /g、住友化学社製) 1 0 0 部を主成分とする固形分濃度 1 0 % の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 2 g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

10 実施例 1 1

実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ (S i O₂ 換算) に対し A l₂ O₃ 換算で 2 9 . 5 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダル
15 シリカの 1 0 % 水分散液 (粒径 ; 幅 4 0 n m × 長さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m、カチオン荷電量 1 . 9 0 meq. /g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 % 水溶液 (P V A 1 1 7、クラレ社製) 3 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6 0 % 水溶液 (ポリフィ
20 ックス 6 0 1、カチオン荷電量 6 . 9 meq. /g、昭和高分子社製) 5 0 部を主成分とする固形分濃度 1 5 % の水性分散液をエアーナイフコーターを用いて乾燥固型分 5 g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

25 比較例 5

実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、球状のコロイダルシリカの 40% 水分散液（一次粒子径 300 ± 30 nm、カチオン荷電量 -0.01 meq./g）250 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA117、クラレ社製）300 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製）50 部を主成分とする固形分濃度 10% の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 2 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 6

実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、球状のコロイダルシリカをシリカ（ SiO_2 換算）に対し Al_2O_3 換算で 12.5 重量% の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの 30% 水分散液（一次粒子径 80 nm、カチオン荷電量 0.80 meq./g）333 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA117、クラレ社製）300 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製）50 部を主成分とする固形分濃度 10% の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分 2 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 7

実施例 1 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、針状のコロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径；幅 10 ~ 20 nm × 長さ 50 ~ 200 の凝集体、カチオン荷電量 - 0.02 meq./g）1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）300 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 30% 水溶液（スミレーズレジン 1001、カチオン荷電量 3.5 meq./g、住友化学社製）100 部を主成分とする固形分濃度 10% の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 2 g/m² となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 8

15 実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、粉体シリカの 30% 水分散液（ニップシル E 220 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 1.0 μm、カチオン荷電量 - 0.09 meq./g）333 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）300 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製）50 部を主成分とする固形分濃度 10% の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 2 g/m² となるように塗工、
25 乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シ

トを作製した。

比較例 9

比較例 7 で使用した水性分散液を固形分濃度 15 % とし、エアーナイフコートを用いて乾燥固形分 5 g/m² となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

上記の実施例 6 ~ 11 及び比較例 5 ~ 9 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 2 に示した。

10 表 2

実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
実施例 6	A	1.38	A	81	1.12
実施例 7	A	1.30	B	72	1.15
15 実施例 8	A	1.40	A	84	1.10
実施例 9	A	1.52	A	96	1.08
実施例 10	A	1.41	A	85	1.13
実施例 11	A	1.48	A	93	1.10
20 比較例 5	B	1.08	C	64	1.24
比較例 6	B	1.15	C	69	1.21
比較例 7	A	1.17	C	85	1.21
比較例 8	B	1.12	C	49	1.36
25 比較例 9	C	1.18	B	68	1.31

表 2 の結果より、実施例 6 ～ 1 1 及び比較例 5 ～ 9 の
インクジェット記録シートにおいて、実施例における該
記録シートは、非球状カチオン性コロイダルシリカを使
用したものであり、いずれも被覆率が本発明の範囲内に
5 入っており、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好
であった。又、ドット形状係数も小さく、真円に近い記
録ドット形状を示していた。

一方、比較例 5 及び 6 は、球状のコロイダルシリカを
使用しているために、ドット形状係数が大きく、記録ド
10 ット形状が劣った。比較例 7 は、実施例 1 0 のカチオン
変性した針状のコロイダルシリカの代わりに、カチオン
変性してない針状のコロイダルシリカを使用したもので
あるが、カチオン変性されていないために画像濃度及び
鮮明性に劣っていた。比較例 9 では、塗工量が 5 g/m^2 と
15 多いが、使用した無機顔料の粒子径が大きいために、被
覆率として低い結果であった。比較例 8 は、塗工量 2 g/
 m^2 であり、使用した無機顔料の粒子径が大きく被覆率も
低かった。

[実施例 1 2 ～ 2 0 及び比較例 1 0 ～ 1 5]

20 実施例 1 2

濾水度 450 ml c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
4 8 0 ml c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラ
リーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バ
ンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添
25 加して、パルプスラリーを $\text{p H } 8 . 2$ に調整し、長網抄

紙機で抄造乾燥して坪量 85 g/m^2 の原紙を作製し、続いてインク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ (SiO_2 換算) に対し Al_2O_3 換算で約 6.2 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダルシリカの 10% 水分散液 (粒径; 幅 $10 \sim 20 \text{ nm}$ \times 長さ $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 0.41 meq./g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (PVA117、クラレ社製) 50 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製) 16.7 部を主成分とする固型分濃度 4% の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 0.5 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 13

実施例 12 のインク受理層組成物を固型分濃度 6% とし、乾燥固型分の量を 2 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 12 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 14

実施例 12 のインク受理層組成物を固型分濃度 10% とし、乾燥固型分の量を 4.5 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 12 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 1 0

実施例 1 2 のインク受理層組成物を固型分濃度 3 % とし、乾燥固型分の量を 0. 3 g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 1 2 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 1 1

実施例 1 2 のインク受理層組成物を固型分濃度 1 2 % とし、乾燥固型分の量を 5. 5 g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 1 2 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 1 5

実施例 1 2 のインク受理層塗液の代わりに、柱状のコロイダルシリカをシリカ (S i O₂ 換算) に対し A l₂ O₃ 換算で 2 9. 5 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの 1 0 % 水分散液 (粒径 ; 幅 4 0 n m × 長さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m、カチオン荷電量 1. 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 % 水溶液 (P V A 1 1 7、クラレ社製) 1 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6 0 % 水溶液 (ポリフィックス 6 0 1、カチオン荷電量 6. 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6. 7 部を主成分とする固型分濃度 6 % の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 2 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 1 6

実施例 1 2 と同様に抄造した後、サイズプレスにより酸化澱粉を 0.5 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げして実施例 1 6 に使用するサイズ原紙とした。続いて、実施例 1 5 の 6 % 水性分散液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、 2.5 g/m^2 であった。

実施例 1 7

10 実施例 1 2 のインク受理層塗液の代わりに、実施例 1 5 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10 % 水分散液（粒径；幅 40 nm × 長さ $100 \sim 300 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 1.90 meq./g ）1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10 % 水溶液（PVA 117、クラレ社製）150 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60 % 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製）16.7 部を主成分とする固型分濃度 8 % の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 2 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、
15
20 マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 1 2

実施例 1 7 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ
25 （ SiO_2 換算）に対し Al_2O_3 換算で 12.5 重量

%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液（一次粒子径80 nm、カチオン荷電量0.80 meq./g）を333部使用した以外は実施例17と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は2.0 g/m²であった。

比較例 1 3

実施例17で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの10%水分散液（粒径；幅10～20 nm×長さ50～200の凝集体、カチオン荷電量－0.02 meq./g）を1000部使用した以外は実施例17と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は2.0 g/m²であった。

比較例 1 4

15 実施例17で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液（ニップシル E 2 2 0 A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0 μm、カチオン荷電量－0.09 meq./g）を333部使用した以外は実施例6と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は2.0 g/m²であった。

実施例 1 8

実施例12のインク受理層塗液の代わりに、実施例15で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液（粒径；幅40 nm×長さ100～300 nm、カチオン荷電量1.90 meq./g）1000部、接着剤と

してポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (PVA 117、クラレ社製) 200 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 16.7 部を
5 主成分とする固型分濃度 10% の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 4.0 g/m² となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 15

10 実施例 18 で使用した 10% の水性分散液をエアークリーフコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は、6.0 g/m² であった。

上記の実施例 12 ~ 18 及び比較例 10 ~ 15 で作製
15 したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 3 に示した。

表 3

例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
実施例 12	A	1.33	B	74	1.14
実施例 13	A	1.40	A	86	1.09
実施例 14	A	1.55	A	96	1.07
比較例 10	C	1.26	C	66	1.28
比較例 11	A	1.50	A	98	1.09
実施例 15	A	1.38	A	85	1.10
実施例 16	A	1.41	A	90	1.09
実施例 17	A	1.36	A	83	1.12
比較例 12	B	1.32	C	71	1.24
比較例 13	A	1.35	C	82	1.25
比較例 14	B	1.11	C	44	1.46
実施例 18	A	1.34	A	78	1.08
比較例 15	A	1.32	A	92	1.08

表 3 の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

実施例 12 ~ 14 及び比較例 10 ~ 11 では、同一の
バインダー量を使用した例であるが、比較例 10 は塗液
濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対
に、比較例 11 は、良好な評価結果であったが、塗液濃
5 度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いと
しては好ましくなかった。

実施例 15 及び実施例 16 では、未処理原紙とサイズ
処理原紙とを比較したが、サイズ処理原紙を使用した方
が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で
10 も良好であった。

[実施例 19 ~ 25 及び比較例 16 ~ 21]

実施例 19

[原紙の作製]

濾水度 450 ml c s f の L B K P 90 部、濾水度
15 480 ml c s f の N B K P 10 部からなるパルプスラ
リーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0.8 部、硫酸バ
ンド 0.4 部、アルキルケテンダイマー 0.10 部を添
加して、パルプスラリーを pH 8.2 に調整し、長網抄
紙機で抄造し、0.5 g/m²の酸化澱粉をサイズプレスし
20 た後、乾燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量
85 g/m²の原紙を作製した。

[インクジェット記録シートの作製]

上記により作製した原紙に、インク受理層の組成物と
して、針状のコロイダルシリカをシリカ (SiO₂ 換
25 算) に対し Al₂O₃ 換算で約 6.2 重量%の酸化アル

ミニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロ
イダルシリカの10%水分散液（粒径；幅10～20 n
m×長さ50～200 nm、カチオン荷電量0.41 me
q./g）1000部、接着剤としてポリビニルアルコール
5 の10%水溶液（PVA117、クラレ社製）50部、
染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液（ポリ
フィックス601、カチオン荷電量6.9 meq./g、昭和
高分子社製）16.7部を主成分とする固型分濃度10
%の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分1
10 5 g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げし
てインクジェット記録シートを作製した。

実施例 20

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度15%
とし、乾燥固型分の量を2.5 g/m²となるようにロッド
15 コーターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にし
てインクジェット記録シートを作製した。

実施例 21

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度20%
とし、乾燥固型分の量を5.0 g/m²となるようにロッド
20 コーターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にし
てインクジェット記録シートを作製した。

比較例 16

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度5%と
し、乾燥固型分の量を0.3 g/m²となるようにロッドコ
25 ーターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にして

インクジェット記録シートを作製した。

比較例 17

実施例 19 のインク受理層組成物を固型分濃度 25 %
とし、乾燥固型分の量を 6.5 g/m²となるようにロッド
5 コーターを用いて塗工した以外は実施例 19 と同様にし
てインクジェット記録シートを作製した。

実施例 22

実施例 19 で作製した原紙に、柱状のコロイダルシリ
カをシリカ (SiO₂ 換算) に対し Al₂O₃ 換算で 2
10 9.5 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した
柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10 % 水分散液
(粒径; 幅 40 nm × 長さ 100 ~ 300 nm、カチオ
ン荷電量 1.90 meq./g) 1000 部、接着剤としてポ
リビニルアルコールの 10 % 水溶液 (PVA 117、ク
15 ラレ社製) 100 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂
の 60 % 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電
量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 16.7 部を主成分
とする固型分濃度 10 % の水性分散液をロッドコーター
を用いて乾燥固型分 2.1 g/m²となるように塗工、乾燥
20 し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを
作製した。

実施例 23

実施例 19 でサイズプレスをし、これを実施例 2
3 の原紙とした。続いて、実施例 22 の 10 % 水性分散
25 液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上

げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、 1.3 g/m^2 であった。

実施例 2 4

実施例 1 9 で作製した原紙に、実施例 2 2 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径：幅 40 nm × 長さ $100 \sim 300 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 1.90 meq./g ）1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）150 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製）16.7 部を主成分とする固型分濃度 15% の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分 2.0 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 1 8

実施例 2 4 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ（ SiO_2 換算）に対し Al_2O_3 換算で 12.5 重量 % の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの 30% 水分散液（一次粒子径 80 nm 、カチオン荷電量 0.80 meq./g ）を 333 部使用した以外は実施例 2 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分 2.0 g/m^2 であった。

比較例 19

実施例 24 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径；幅 10 ~ 20 nm × 長さ 50 ~ 200 の凝集体、カチオン荷電量 - 0.02 meq./g）を 1000 部使用した以外は実施例 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分 2.0 g/m²であった。

比較例 20

10 実施例 24 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの 30% 水分散液（ニップシル E 220 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 1.0 μm、カチオン荷電量 - 0.09 meq./g）を 333 部使用した以外は実施例 24 と同様にしてインクジェット記録
15 シートを作製した。この時、乾燥固型分 1.8 g/m²であった。

実施例 25

実施例 19 で作製した原紙に、実施例 24 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径；幅 40 nm × 長さ 100 ~ 300 nm、カチオン荷電量 1.90 meq./g）1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）200 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量
25 6.9 meq./g、昭和高分子社製）16.7 部を主成分と

する固型分濃度 20 % の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分 4.5 g/m² となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

5 比較例 21

実施例 25 で使用した 20 % の水性分散液をエアースプレーコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、7.0 g/m² であった。

10 上記の実施例 19 ~ 25 及び比較例 16 ~ 21 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 4 に示した。

表 4

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
5	実施例 19	A	1.45	A	82	1.10
	実施例 20	A	1.48	A	88	1.08
	実施例 21	A	1.57	A	98	1.06
	比較例 16	C	1.20	C	63	1.30
	比較例 17	A	1.52	A	98	1.07
10	実施例 22	A	1.44	A	91	1.10
	実施例 23	A	1.33	A	82	1.11
15	実施例 24	A	1.38	A	85	1.10
	比較例 18	B	1.32	C	69	1.22
	比較例 19	A	1.34	C	81	1.23
	比較例 20	B	1.09	C	42	1.48
20	実施例 25	A	1.50	A	93	1.10
	比較例 21	A	1.41	A	95	1.08

表 4 の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

実施例 1 9 ~ 2 1 及び比較例 1 6 ~ 1 7 では、同一の
バインダー量を使用した例であるが、比較例 1 6 は塗液
濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対
に、比較例 1 7 は、良好な評価結果であったが、塗液濃
5 度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いと
しては好ましくなかった。

実施例 2 2 及び実施例 2 3 では、未処理原紙とサイズ
処理原紙とを比較したが、サイズ処理原紙を使用した方
が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で
10 も良好であった。

実施例 2 4 及び比較例 1 8 ~ 2 0 では、使用する素材
を代えた例であるが、本発明以外の素材を使用した場合
にはいずれも劣った。

実施例 2 5 及び比較例 2 1 では、塗工装置を代えた例
15 であるが、比較例 2 1 で使用したエアナイフコーター
で作製した場合に、良好な評価結果であったが、塗液濃
度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いと
しては好ましくなかった。

[実施例 2 6 ~ 3 2 及び比較例 2 2 ~ 2 7]

20 実施例 2 6

濾水度 4 5 0 m l c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
4 8 0 m l c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラ
リーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バ
ンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添
25 加して、パルプスラリーを p H 8 . 2 に調整し、長網抄

紙機で抄造乾燥して坪量 85 g/m^2 の原紙を作製し、続いてインク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ (SiO_2 換算) に対し Al_2O_3 換算で約 6.2 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した

5 針状のカチオン変性コロイダルシリカの 10% 水分散液 (粒径: 幅 $10 \sim 20 \text{ nm}$ \times 長さ $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 0.41 meq./g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (PVA117、クラレ社製) 50 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂

10 の 60% 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製) 16.7 部を主成分とする固型分濃度 10% の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分 1.5 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインク

15 ジェット記録シートを作製した。

実施例 27

実施例 26 のインク受理層組成物を固型分濃度 15% とし、乾燥固型分の量を 2.5 g/m^2 となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 2

20 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 28

実施例 26 のインク受理層組成物を固型分濃度 20% とし、乾燥固型分の量を 5.0 g/m^2 となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 2

25 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2 2

実施例 2 6 のインク受理層組成物を固型分濃度 5 % とし、乾燥固型分の量を 0.3 g/m² となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 2 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2 3

実施例 2 6 のインク受理層組成物を固型分濃度 25 % とし、乾燥固型分の量を 6.5 g/m² となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例 2 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 2 9

実施例 2 6 のインク受理層塗液の代わりに、柱状のコロイダルシリカをシリカ (SiO₂ 換算) に対し Al₂O₃ 換算で 29.5 重量% の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10 % 水分散液 (粒径; 幅 40 nm × 長さ 100 ~ 300 nm、カチオン荷電量 1.90 meq./g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10 % 水溶液 (PVA 117、クラレ社製) 100 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60 % 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 16.7 部を主成分とする固型分濃度 10 % の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分 1.3 g/m² となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 3 0

実施例 2 6 と同様に抄造した後、サイズプレスにより酸化澱粉を 0.5 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げして実施例 3 0 に使用するサイズ原紙とした。続いて、実施例 2 9 の 1 0 % 水性分散液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、 2.1 g/m^2 であった。

実施例 3 1

10 実施例 2 6 のインク受理層塗液の代わりに、実施例 2 9 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの 1 0 % 水分散液（粒径；幅 40 nm × 長さ $100 \sim 300 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 1.90 meq./g ）1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 % 水溶液（P V A 15 1 1 7、クラレ社製）1 5 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6 0 % 水溶液（ポリフィックス 6 0 1、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製）1 6. 7 部を主成分とする固型分濃度 1 5 % の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分 2.0 g/m^2 となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2 4

実施例 3 1 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ
25 （ SiO_2 換算）に対し Al_2O_3 換算で 1 2. 5 重量

%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液（一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g）を333部使用した以外は実施例3.1と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²であった。

比較例 2 5

実施例3.1で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの10%水分散液（粒径；幅10～20nm×長さ50～200の凝集体、カチオン荷電量－0.02meq./g）を1000部使用した以外は実施例3.1と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²であった。

15 比較例 2 6

実施例3.1で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液（ニップシルE220A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0μm、カチオン荷電量－0.09meq./g）を333部使用した以外は実施例3.1と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分1.8g/m²であった。

実施例 3 2

実施例2.6のインク受理層塗液の代わりに、実施例2.9で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%

水分散液（粒径：幅 40 nm × 長さ 100 ~ 300 nm、カチオン荷電量 1.90 meq./g）1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）200 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製）16.7 部を主成分とする固型分濃度 20% の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分 4.5 g/m² となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 27

実施例 32 で使用した 20% の水性分散液をエアードライフコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、5.5 g/m² であった。

上記の実施例 26 ~ 32 及び比較例 22 ~ 27 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 5 に示した。

表 5

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
5	実施例 26	A	1.42	A	81	1.12
	実施例 27	A	1.46	A	86	1.09
	実施例 28	A	1.55	A	97	1.05
	比較例 22	C	1.17	C	61	1.34
	比較例 23	A	1.50	A	96	1.08
10	実施例 29	A	1.32	A	80	1.13
	実施例 30	A	1.43	A	89	1.11
15	実施例 31	A	1.37	A	84	1.11
	比較例 24	B	1.30	C	66	1.24
	比較例 25	A	1.32	C	79	1.25
	比較例 26	B	1.06	C	41	1.50
20	実施例 32	A	1.48	A	92	1.10
	比較例 27	A	1.45	A	93	1.09

表 5 の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

実施例 2 6 ~ 2 8 及び比較例 2 2 ~ 2 3 では、同一の
バインダー量を使用した例であるが、比較例 2 2 は塗液
濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対
に、比較例 2 3 は、良好な評価結果であったが、塗液濃
5 度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いと
しては好ましくなかった。

実施例 2 9 及び実施例 3 0 では、未処理原紙とサイズ
処理原紙とを比較したが、サイズ処理原紙を使用した方
が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で
10 も良好であった。

実施例 3 1 及び比較例 2 4 ~ 2 6 では、使用する素材
を代えた例であるが、本発明以外の素材を使用した場合
にはいずれも劣った。

実施例 3 2 及び比較例 2 7 では、塗工装置を代えた例
15 であるが、比較例 2 7 で使用したエアーナイフコーター
で作製した場合に、良好な評価結果であったが、塗液濃
度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いと
しては好ましくなかった。

[実施例 3 3 ~ 3 9 及び比較例 2 8 ~ 3 4]

20 実施例 3 3

[原紙の作製]

濾水度 4 5 0 m l c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
4 8 0 m l c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラ
リーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バ
25 ンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添

加して、パルプスラリーをpH 8.2に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、坪量85 g/m²の原紙を作製した。なお、予め作製した原紙のカチオン荷電量を測定した結果、0.02 meq./100gであった。

5 [インクジェット記録シートの作製]

インク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ(SiO₂換算)に対しAl₂O₃換算で7.0重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液
10 (粒径;幅10~20 nm×長さ50~200 nm、カチオン荷電量0.46 meq./g) 1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電
15 量6.9 meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分0.5 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインク
20 ジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、0.57 meq./100gであった。

実施例 3 4

実施例 3 3によるインク受理層の乾燥固型分の量を2.0 g/m²となるように塗工した以外は実施例 3 3と同
25 様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製し

たインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、2.30 meq./100gであった。

実施例 3 5

- 5 実施例 3 3 によるインク受理層の乾燥固型分の量を 4.5 g/m²となるように塗工した以外は実施例 3 3 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、5.00 meq./
- 10 100gであった。

比較例 2 8

- 実施例 3 3 によるインク受理層の乾燥固型分の量を 0.3 g/m²となるように塗工した以外は実施例 3 3 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインク
- 15 ジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、0.35 meq./100gであった。

比較例 2 9

- 実施例 3 3 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ
- 20 (SiO₂ 換算) に対し Al₂O₃ 換算で 12.5 % 重量 % の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの 30 % 水分散液 (一次粒子径 80 nm、カチオン荷電量 0.80 meq./g) を 333
- 25 部使用した以外は実施例 3 9 と同様にしてインクジェッ

ト記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 0.75 meq./100g であった。

比較例 30

- 5 実施例 34 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径：幅 $10 \sim 20 \text{ nm}$ × 長さ $50 \sim 200$ の凝集体、カチオン荷電量 -0.02 meq./g ）を 1000 部使用した以外は実施例 34 と同様にしてインクジェット記録シート
- 10 ートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 1.30 meq./100g であった。

実施例 36

- 実施例 33 で作製した原紙を用い、インク受理層の組成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ
- 15 （ SiO_2 換算）に対し Al_2O_3 換算で 29.5 重量% の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10% 水分散液（粒径：幅 40 nm × 長さ $100 \sim 300 \text{ nm}$ 、カチオン荷電量 1.90 meq./g ） 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液（PVA 117、クラレ社製）
- 20 50 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液（ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g 、昭和高分子社製） 50 部を主成分とする固型分濃度
- 25 10% の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型

分 1. 0 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、

5 3. 4 0 meq./100gであった。

比較例 3 1

実施例 3 6 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの 3 0 % 水分散液（ニップシル E 2 2 0 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 1. 0 μm、
10 カチオン荷電量 - 0. 0 9 meq./g）を 3 3 3 部使用した以外は実施例 3 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 1. 7 0 meq./100gであった。

15 比較例 3 2

実施例 3 3 で抄造乾燥したのみの原紙を、そのまま比較例 3 2 のインクジェット記録シートとした。このインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 0. 0 2 meq./100g
20 であった。

実施例 3 7

[原紙の作製]

濾水度 4 5 0 m l c s f の L B K P 9 0 部、濾水度 4 8 0 m l c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラリーに、
25 ーに、填料として軽質炭酸カルシウム（T P - 1 2 1、

奥多摩工業製) 10部、カチオン澱粉 0.8部
(Cato 3210、王子ナショナル製)、硫酸バンド
0.4部、アルキルケテンダイマー (SPK-903、
荒川化学製) 0.1部を添加して、長網抄紙機で抄造乾
5 燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量 85 g/m²の
原紙を作製した。なお、予め作製した原紙のカチオン荷
電量を測定した結果、3.50 meq./100gであった。

[インクジェット記録シートの作製]

上記により作製した原紙を用いて、実施例 42 と同一
10 のインク受理層を乾燥固形分の量として 5.0 g/m²塗工
した以外は実施例 42 と同様にしてインクジェット記録
シートを作製した。作製したインクジェット記録シート
について、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測
定した結果、19.50 meq./100gであった。

15 比較例 33

実施例 36 によるインク受理層の乾燥固型分の量を
5.5 g/m²となるように塗工した以外は実施例 36 と同
様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製し
たインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法
20 により総カチオン荷電量を測定した結果、21.10
meq./100gであった。

実施例 38

実施例 37 で作製した原紙を用い、インク受理層の組
成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ
25 (SiO₂ 換算) に対し Al₂O₃ 換算で 17.5 重量

%の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液（粒径；幅40nm×長さ100～300nm、カチオン荷電量1.13 meq./g）1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液（PVA117、クラレ社製）200部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の30%水溶液（スミレーズレジン1001、カチオン荷電量3.5 meq./g、昭和高分子社製）33部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をエアークリーフコーターを用いて乾燥固型分3.0 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、7.25 meq./100gであった。

15 実施例 39

実施例38と同一のインク受理層組成物を固型分濃度4%の水性分散液として、サイズプレスを用いて乾燥固型分0.5 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、4.05 meq./100gであった。

比較例 34

実施例37で抄造乾燥したのみの原紙を、そのまま比較例34のインクジェット記録シートとした。このイン

クジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 3.50 meq./100g であった。

上記の実施例 33 ～ 39 及び比較例 28 ～ 34 で作製
5 したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 6 に示した。

表 6

	実施例 又は比較例	総カチオン荷電量 (meq. / 100g)	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
5	実施例 33	0.57	A	1.33	B	75	1.14
	実施例 34	2.30	A	1.41	A	86	1.09
	実施例 35	5.00	A	1.56	A	96	1.06
	比較例 28	0.35	C	1.24	C	65	1.27
	比較例 29	0.75	B	1.26	C	73	1.21
10	比較例 30	1.30	C	1.29	C	84	1.28
15	実施例 36	3.40	A	1.38	A	79	1.12
	比較例 31	1.70	C	1.08	C	40	1.48
	比較例 32	0.02	D	1.02	D	0	1.98
	実施例 37	19.50	A	1.56	A	99	1.05
	比較例 33	21.10	A	1.55	A	100	1.06
20	実施例 38	7.25	A	1.32	A	91	1.10
	実施例 39	4.05	A	1.30	A	75	1.13
	比較例 34	3.50	C	1.06	D	0	1.76

表 6 の結果より、本発明のインクジェット記録シート
 25 は、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、

画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

実施例 3 3 ~ 3 5 及び比較例 2 8 の比較では、同一の針状カチオン性コロイダルシリカを使用した例であるが、
5 塗工量の少ない比較例 2 8 のインクジェット記録シートは、総カチオン荷電量が本発明の範囲外であり、ドット形状係数が大きく、インク吸収性、鮮明性も共に劣った。
実施例 3 3 及び比較例 2 9 の比較では、同一塗工量であるが、本発明外の素材を使用した比較例 2 9 のインクジ
10 ェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、鮮明性に劣った。

又、実施例 3 4 及び比較例 3 0 の比較では、同一塗工量であるが、本発明外の素材を使用した比較例 3 0 のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、
15 インク吸収性、鮮明性も共に劣った。比較例 3 1 のインクジェット記録シートは、本発明外の粉体シリカを用いた場合であるが、いずれの特性においても劣った。

実施例 3 7 及び比較例 3 3 のインクジェット記録シートの比較では、実施例 3 7 のインクジェット記録シート
20 の総カチオン荷電量が、本発明の範囲内にあり、いずれの特性も優れていた。一方、比較例 3 3 のインクジェット記録シートは、塗工量を多くした場合であるが、それに伴って総カチオン荷電量も本発明の範囲からはずれた。
特性的には、良好な評価結果であったが、普通紙の取扱
25 いとしては好ましくなかった。

比較例 3 2 及び比較例 3 4 では、原紙をそのままインクジェット記録シートとして扱った場合であるが、いずれの特性においても劣った。

[実施例 4 0 ～ 4 4 及び比較例 3 5 ～ 4 2]

5 調製例 1

公知の方法、例えば、特開平 4 - 1 1 0 9 4 号公報に準拠した方法によりポリビニルアミン共重合体の合成を行った。 攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えた反応装置に、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルの
10 モル比が 4 5 / 5 5 である原料単体 4 g と脱塩水 3 5 . 9 g とを仕込んだ。窒素ガス気流中で攪拌しながら 6 0 °C に昇温した後、1 0 重量%の 2、2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2 塩酸塩水溶液 0 . 1 2 g を添加した。攪拌下、6 0 °C にて 3 時間保持し、共重合
15 体を得た。この時のモノマー反応率は約 9 3 % であった。更に、共重合体中のホルミル基に対して当量の濃塩酸を添加し、攪拌しつつ 7 5 °C、8 時間保持して共重合体を加水分解した。得られた共重合体溶液をアセトン中に添加し、析出させ真空乾燥したポリビニルアミン共重合体
20 を脱塩水に溶解させた。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は、約 8 万であった。ビニルアミンのモル比は、分析化学便覧に記載された銅-(エチレンジニトロ)四酢酸による第一アミンの定量方法に従って測定したところ、約 4 0 モル%であった。

25 調製例 2

N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を2.4/7.8に変更した以外は、調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約8万、ビニルアミンのモル比は20モル%であった。

調製例 3

N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を2.4/7.8に変更し、重合時間を1時間とした以外は調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約3万、ビニルアミンのモル比は20モル%であった。

調製例 4

N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を1.2/8.8に変更した以外は、調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約7万、ビニルアミンのモル比は約10モル%であった。

[原紙の作製]

濾水度380 ml c s fのLBKP70部と450 ml c s fのNBKP30部からなるパルプスラリーに、
20 填料として軽質炭酸カルシウム（商品名：TP121、奥多摩工業社製）10部、硫酸バンドを0.6部、アルキルケテンダイマー（商品名：サイズパインK903、荒川化学社製）を0.1部、両性でんぷん（商品名：Cato3210、王子ナショナル社製）を0.8部を
25

添加して、長網抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量 85 g/m^2 の原紙を作製した。

[ポリビニルアミン共重合体を使用した原紙]

上記で作製した原紙配合中に、表 7 のようにポリビニルアミン共重合体の種類及び使用量を代え、ポリビニルアミン共重合体を使用した原紙を作製した。

表 7

原 紙	ポリビニルアミン 共重合体	分子量	モル比 (%)	使用量 (部)
原紙 1	な し	—	—	—
原紙 2	調製例 1	約 8 万	4.0	1
原紙 3	調製例 1	約 8 万	4.0	3
原紙 4	調製例 2	約 8 万	2.0	3
原紙 5	調製例 3	約 3 万	2.0	3
原紙 6	調製例 4	約 7 万	1.0	3

実施例 40

上記により作製した原紙 2 を使用し、インク受理層を塗工してインクジェット記録シートを作製した。

インク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ (SiO_2 換算) に対し Al_2O_3 換算で 7.0 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン性コロイダルシリカの 10%水分散液 (粒径; 幅 $10 \sim 20 \text{ nm}$ \times 長さ $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、カ

チオン荷電量 0.46 meq./g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (PVA 117、クラレ社製) 50 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 16.7 部を主成分とする固型分濃度 10% の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 3.0 g/m² となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

10 実施例 4 1

上記により作製した原紙 3 を使用し、インク受理層を塗工してインクジェット記録シートを作製した。

インク受理層の組成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ (SiO₂ 換算) に対し Al₂O₃ 換算で 29.5 重量% の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの 10% 水分散液 (粒径; 幅 40 nm × 長さ 100 ~ 300 nm、カチオン荷電量 1.90 meq./g) 1000 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (PVA 117、クラレ社製) 50 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 60% 水溶液 (ポリフィックス 601、カチオン荷電量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 34 部を主成分とする固型分濃度 10% の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 0.5 g/m² となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作

製した。

実施例 4 2

実施例 4 1 によるサイズプレスをロッドコーターとし、
塗工量を 1.0 g/m²とした以外は実施例 4 1 と同様にし
5 てインクジェット記録シートを作製した。

実施例 4 3

実施例 4 1 によるサイズプレスを一エアナイフコーターとし、インク受理層塗液を 15 % とし、塗工量を 5.0 g/m²とした以外は実施例 4 1 と同様にしてインクジェット
10 ット記録シートを作製した。

比較例 3 5

実施例 4 1 による塗工量を 0.3 g/m²とした以外は実施例 4 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

15 比較例 3 6

実施例 4 1 によるサイズプレスを一エアナイフコーターとし、インク受理層塗液を 15 % とし、塗工量を 5.5 g/m²とした以外は実施例 4 1 と同様にしてインクジェット
記録シートを作製した。

20 実施例 4 4

上記により作製した原紙 4 を使用し、実施例 4 0 による
トランスファーロールコーターをロッドコーターとした
以外は実施例 4 0 と同様にしてインクジェット記録シ
ートを作製した。

25 比較例 3 7

実施例 4 4 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ (S i O₂ 換算) に対し A l₂ O₃ 換算で 1 2 . 5 % 重量 % の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの 3 0 % 水分散液 (一次粒子径 8 0 n m、カチオン荷電量 0 . 8 0 meq./g) を 3 3 3 部使用した以外は実施例 4 4 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 3 8

10 実施例 4 4 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの 1 0 % 水分散液 (粒径 ; 幅 1 0 ~ 2 0 n m × 長さ 5 0 ~ 2 0 0 の凝集体、カチオン荷電量 - 0 . 0 2 meq./g) を 1 0 0 0 部使用した以外は実施例 4 4 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 3 9

実施例 4 4 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの 3 0 % 水分散液 (ニップシル E 2 2 0 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 1 . 0 μ m、カチオン荷電量 - 0 . 0 9 meq./g) を 3 3 3 部使用した
20 以外は実施例 4 4 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 4 0 ~ 4 2

実施例 4 4 で用いた原紙 4 の代りに、原紙 5、原紙 6、
25 原紙 1 を使用した以外は実施例 4 4 と同様にして、それ

ぞれ比較例 4 0、比較例 4 1、比較例 4 2 のインクジェット記録シートを作製した。

上記の実施例 4 0 ～ 4 4 及び比較例 3 5 ～ 4 2 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果
5 を表 8 に示した。なお、耐水性の評価方法については、次のとおりである。

〔耐水性〕

耐水性は、マゼンタインクで文字及び罫線印字した部分に、蒸留水を 1 滴たらし、放置乾燥後、にじみの程度
10 を目視で判定した。なお、評価基準として、A は特性が良好、B は実用上問題ない範囲で良好、C は不良を示す。

表 8

実施例又は 比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数	鮮明性
実施例 40	A	1.44	B	89	1.08	A
実施例 41	A	1.34	A	77	1.13	A
実施例 42	A	1.35	A	83	1.11	A
実施例 43	A	1.46	A	95	1.09	A
比較例 35	B	1.23	C	69	1.25	A
比較例 36	A	1.48	A	98	1.10	A
実施例 44	A	1.46	A	88	1.09	A
比較例 37	B	1.30	C	72	1.20	A
比較例 38	C	1.23	C	81	1.25	B
比較例 39	C	1.12	C	46	1.46	B
比較例 40	A	1.45	A	87	1.10	C
比較例 41	A	1.44	A	85	1.12	C
比較例 42	A	1.43	A	86	1.11	C

表 8 の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示し、耐水性に優れて

いた。

実施例 4 1 ~ 4 3 及び比較例 3 5 ~ 3 6 の比較では、同一の柱状カチオン性コロイダルシリカを使用した例であるが、塗工量の少ない比較例 3 5 のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、鮮明性も劣った。

- 5 一方、比較例 3 6 のインクジェット記録シートは、塗工量を多くした場合であるが、特性的には良好な評価結果であったが、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

実施例 4 4 及び比較例 3 7 ~ 3 9 の比較では、同一塗工量であるが、本発明外の素材を使用した各比較例のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、鮮明性に劣った。

比較例 4 0 ~ 4 2 のインクジェット記録シートについては、使用した原紙が本発明外の場合であり、他の特性は優れているものの、耐水性に劣った。

15 〔産業上の利用可能性〕

本発明のインクジェット記録シートは、非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするインク受理層成分からなり、支持体上に輪郭塗工された該インク受理層を備えてなるものであり、更に、総カチオン荷電量の規定、又は、特定のポリビニルアミン共重合体を含有する支持体の使用によって、インクの滲みムラがなくインク吸収性に優れ、記録された画像の濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に耐水性の優れた微塗工タイプのインクジェット記録シートである。

請 求 の 範 囲

1. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状
5 カチオン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、
且つ該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5
～ 5.0 g/m²の塗層であることを特徴とするインクジェット記録シート。
2. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に 70% 以上
10 の被覆率で被覆された塗層である請求の範囲第 1 項記載
のインクジェット記録シート。
3. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる請求の範囲第 1 項記載のインクジェット記録シート。
- 15 4. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 100 重量部に対してバインダーが 5 ～ 20 重量部である請求の範囲第 3 項記載のインクジェット記録シート。
5. インク受理層が、4 ～ 20 重量% からなる塗液濃
20 度のインク受理層組成物を支持体上に塗工して得られた
請求の範囲第 1 項記載のインクジェット記録シート。
6. インク受理層が、4 ～ 10 重量% からなる塗液濃
度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗
工して得られた請求の範囲第 5 項記載のインクジェット
25 記録シート。

7. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られた請求の範囲第5項記載のインクジェット記録シート。

5 8. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られた請求の範囲第5項記載のインクジェット記録シート。

9. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱
10 状のものである請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。

10. 該支持体が、N-ビニルホルムアルデヒドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量50,000以上、ビニルアミンのモル比20モル%以上であるポリ
15 ビニルアミン共重合体を含む請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。

11. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク
20 受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量0.5～5.0 g/m²の塗層であり、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が0.5～20 meq./100gであるインクジェット記録シート。

12. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された該塗層である請求の範囲第11
25

項記載のインクジェット記録シート。

1 3. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる請求の範囲第11項記載のインクジェット記録シート。

1 4. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5～20重量部である請求の範囲第11項記載のインクジェット記録シート。

10 1 5. インク受理層が、4～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られた請求の範囲第12項記載のインクジェット記録シート。

1 6. インク受理層が、4～10重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られた請求項15項記載のインクジェット記録シート。

1 7. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られた請求の範囲第15記載のインクジェット記録シート。

1 8. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られた請求の範囲第15項記載のインクジェット記録シート。

25 1 9. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或

は柱状のものである請求の範囲第 1 2 項記載のインクジェット記録シート。

20. 該支持体が、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量 50,000 以上、
5 ビニルアミンのモル比 20 モル%以上であるポリビニルアミン共重合体を含む請求の範囲第 1 1 項記載のインクジェット記録シート。

21. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインク
ジェット記録シートにおいて、該支持体が、N-ビニル
10 ホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量 50,000 以上、ビニルアミンのモル比 20 モル%以上であるポリビニルアミン共重合体を含むものであり、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面
15 面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5 ~ 5.0 g/m²の塗層であるインクジェット記録シート。

22. インクジェット記録シートの総カチオン荷電量が、0.5 ~ 20 meq./100gである請求の範囲第 2 1 項記載のインクジェット記録シート。

20 23. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に 70 %以上の被覆率で被覆された塗層である請求の範囲第 2 1 項記載のインクジェット記録シート。

24. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されて
25 なる請求の範囲第 2 1 項記載のインクジェット記録シ-

ト。

25. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5～20重量部である請求の範囲第24項記載のインクジェット記録シート。

26. インク受理層が、4～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られた請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シート。

27. インク受理層が、4～10重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られた請求の範囲第26項記載のインクジェット記録シート。

28. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られた請求の範囲第26項記載のインクジェット記録シート。

29. インク受理層が、10～20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られた請求の範囲第26項記載のインクジェット記録シート。

30. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状のものである請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1965 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 63-178074 (Dainic K.K.), July 22, 1988 (22. 07. 88) & US, A, 5085932 & EP, A1, 262228 & AU, A1, 7208287 & WO, A1, 8706194	1-30
Y	JP, A, 1-299839 (Dainippon Printing Co., Ltd.), December 4, 1989 (04. 12. 89), Claim, lines 11 to 13, upper left column, page 3, (Family: none)	1-30
Y	JP, A, 4-189173 (Toray Industries, Inc.), July 7, 1992 (07. 07. 92), Upper right column, page 4, (Family: none)	1-30
Y	JP, A, 64-8085 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 12, 1989 (12. 01. 89), Lines 1 to 8, lower right column, page 2, lines 7 to 10, lower left column, page 3, (Family: none)	10, 20-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 1, 1994 (01. 08. 94)

Date of mailing of the international search report
August 9, 1994 (09. 08. 94)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 61-280983 (Teijin Ltd.), December 11, 1986 (11. 12. 86), Lower left column, page 2 to upper left column, page 3, (Family: none)	3, 4, 13, 14 24, 25
Y	JP, B2, 4-52786 (Kuraray Co., Ltd.), August 24, 1992 (24. 08. 92), Lines 31 to 41, column 6, (Family: none)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 62-156984 (Canon Inc.), July 11, 1987 (11. 07. 87), Lines 14 to 17, column 7, (Family: none)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 63-317380 (Canon Inc.), December 26, 1988 (26. 12. 88), Lines 17 to 20, upper right column, page 3, (Family: none)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 4-4181 (Asahi Glass Co., Ltd.), January 8, 1992 (08. 01. 92), Lines 1 to 6, lower right column, page 2, (Family: none)	6-8, 16-18, 27-29

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p style="text-align: center;">Int. Cl^s B 41 M 5 / 00</p>		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p style="text-align: center;">Int. Cl^s B 41 M 5 / 00</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p style="text-align: center;"> 日本国実用新案公報 1965—1993年 日本国公開実用新案公報 1971—1993年 </p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63—178074 (ダイニツク株式会社), 22. 7月. 1988 (22. 07. 88) &US, A, 5085932 &EP, A1, 262228 &AU, A1, 7208287 &WO, A1, 8706194	1—30
Y	JP, A, 1—299839 (大日本印刷株式会社), 4. 12月. 1989 (04. 12. 89), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄, 第11—13行 (ファミリーなし)	1—30
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> </div> </div>		
国際調査を完了した日 <p style="text-align: center;">01.08.94</p>	国際調査報告の発送日 <p style="text-align: center;">09.08.94</p>	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) <p style="text-align: center;">伊 藤 昌 哉 印</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 電話番号 03-3581-1101 内線 2 H 8 8 0 8 </div> <p style="text-align: right;">3 2 3 0</p>	

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 4-189173 (東レ株式会社), 7. 7月. 1992 (07. 07. 92), 第4頁右上欄 (ファミリーなし)	1-30
Y	JP, A, 64-8085 (住友化学工業株式会社), 12. 1月. 1989 (12. 01. 89), 第2頁右下欄, 第1-8行, 第3頁左下欄, 第7-10行 (ファミリーなし)	10, 20-30
Y	JP, A, 61-280983 (帝人株式会社), 11. 12月. 1986 (11. 12. 86), 第2頁左下欄-第3頁左上欄 (ファミリーなし)	3, 4, 13, 14 24, 25
Y	JP, B2, 4-52786 (株式会社 クラレ), 24. 8月. 1992 (24. 08. 92), 第6欄, 第31-41行 (ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 62-156984 (キャノン株式会社), 11. 7月. 1987 (11. 07. 87), 第7欄, 第14-17行 (ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 63-317380 (キャノン株式会社), 26. 12月. 1988 (26. 12. 88), 第3頁右上欄, 第17-20行 (ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 4-4181 (旭硝子株式会社), 8. 1月. 1992 (08. 01. 92), 第2頁右下欄, 第1-6行 (ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29